

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

MANUFACTURE OF GRID FOR LEAD-ACID BATTERY

Patent Number: JP60167268

Publication date: 1985-08-30

Inventor(s): JINBO HIROYUKI; others: 02

Applicant(s): MATSUSHITA DENKI SANGYO KK

Requested Patent: JP60167268

Application Number: JP19840023316 19840210

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M4/82

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To improve capacity recovery performance in a lead-acid battery stored for a long time by using a grid manufactured by forming a mixed thermal spray layer of tin and tin oxide on the surface of lead-calcium alloy sheet and applying heat treatment to it and punching it.

CONSTITUTION: Plasma gas 2 and pure tin particles 5 are supplied between electrodes 1. Tin carrier gas prepared by melting thin with plasma is injected on the surface of a sheet 8 comprising 0.05% calcium and balance pure lead to form a thermal spray layer 7 of tin and tin oxide on the surface of the sheet. This sheet is heated at 240-320 deg.C, and punched to manufacture a grid for a positive plate of lead-acid battery.

Since tin which has a good effect on charge-discharge performance exists on the surface of the grid and is strongly bonded by heat treatment, capacity recovery performance is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-167268

⑫ Int.CI.

H 01 M 4/82

識別記号

厅内整理番号

6933-5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 鉛蓄電池用格子体の製造法

⑮ 特願 昭59-23316

⑯ 出願 昭59(1984)2月10日

⑰ 発明者 神保 裕行 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑱ 発明者 小林 健二 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発明者 福田 貞夫 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑳ 出願人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
㉑ 代理人 井理士 中尾 敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

鉛蓄電池用格子体の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 鉛-カルシウム系合金からなるシート表面に錫と酸化錫の混合体の溶射層を形成させた後、鉛シートを240～320℃の温度範囲で熱処理する工程と、得られた鉛シートをエキスパンド加工あるいは打抜き加工により多孔体にする工程を有することを特徴とする鉛蓄電池用格子体の製造法。

(2) 溶射層を形成する手段がプラズマ溶射法である特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池用格子体の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ポータブルテレビや非常用電源として多方面に使用されており、最近では急速に需要が増加してきたVTR用電源としても活用されている小形密閉鉛蓄電池の格子体、特に正極用格子

体の製造法の改良に関するものである。

従来例の構成とその問題点

小形密閉鉛蓄電池は横転や倒置しても漏液せず、かつ補水不用であるという特徴をもっているので、ポータブルテレビや非常用の電源など多方面に使用されている。また最近になってポータブルVTR用電源の需要が増加しているが、これには従来のものに比べて著しく高水準のエネルギー密度と、これまでの鉛蓄電池では困難とされていた、過放電状態でも長期間の放置に耐えうるという厳しい特性が要求されている。

ところで、小形密閉鉛蓄電池の正極用格子体としては、鉛-アンチモン系合金を鋳造により格子状として用いる方法と、鉛-カルシウム-錫系合金により、まず板をつくった後に機械加工でエキスパンド状としたり打ち抜き極としたりする方法が広く実施されている。ここで鉛-アンチモン系合金を用いる場合と、鉛-カルシウム-錫系合金を用いる場合において加工方法が異なるのは、鉛-カルシウム-錫合金の方が、鋳造がかなり難しい

ことによるものである。また、鉛-アンチモン系合金を用いた場合と、鉛-カルシウム-錫系合金を用いた場合の特性上の主な違いは、鉛-カルシウム-錫系合金を用いた場合においては、鉛蓄電池の自己放電が少なくなり、補水の必要がなくなる特徴を有することである。したがって、小形密閉鉛蓄電池の正極用格子体としては、鉛-カルシウム-錫合金が一般的に活用されている。

しかしながら、この鉛-カルシウム-錫合金を用いる場合、鉛蓄電池を過放電状態で長期間充電をせずに放置すると、充電受入れが困難になり、さらに容量回復性が悪くなる欠点がある。この原因としては、長期間放置することによって、正極格子表面、あるいは正極格子と活性物質の界面に高抵抗の層、いわゆるバリアー層が形成されることを考えられる。したがって、このバリアー層の形成を抑制する構造のものが望ましい。

上記の欠点を克服する有効な手段としては、鉛-カルシウム-錫合金中の錫の量を極端に多くすることが考えられる。したがって、このバリアー層の形成を抑制する構造のものが望ましい。

ルシウム-錫合金中の錫の割合を平均としては、比較的少ない量としながら、鉛蓄電池の特性は錫が多い割合で用いた場合と同様の効果を得るようするために、鉛-カルシウム系合金からなるシートの表面に、錫と酸化錫の混合体の溶射層をプラズマ溶射法等によって形成させた後、この鉛シートを240～320℃の温度範囲で熱処理する工程と、さらに得られた鉛シートをエキスバンド加工や打ち抜き加工により多孔体にする工程によって正極用格子体とすることを特徴とする。

本発明において、鉛シート表面のみに錫と酸化錫の溶射層を形成するのは、このシートを加工して格子体とした時、主に格子体と活性物質との界面で充放電時の特性に好影響を及ぼすのは格子体表面に多量に存在する錫であると考えられるからである。

このように構成することにより、鉛蓄電池を過放電状態で長期間放置した後の容量回復特性を大幅に向上することができる。

実施例の説明

過放電状態で長期間放置しても、充電の受入性は良好になる特徴がある。ただし、ここで有効な成分として働く錫は量が極端に多すぎると、過放電状態になった場合、电解液が中性近くになるために錫の溶解度が増し、蓄電池の充電により、この多量に溶解した錫がデンドライト状に析出し負極との間でショートする現象があった。そこで、過放電状態で放置した時のショート防止からの要望から、格子体の錫含有量は0.2～1重量%程度の範囲としていることが多い。ただし、過放電時のショート現象を除けば、錫含有量を1重量%以上にする方が、過放電状態で長期間放置しても、容量回復性は良くなることは明らかである。

発明の目的

本発明は、上記従来の欠点を改良するものであり、とくに鉛蓄電池を過放電状態で長期間放置しても、正極と負極間のショート現象を起こさずして容量回復性を大幅に向上させることを目的とする。

発明の構成

本発明の鉛蓄電池用格子体の製造法は、鉛-カ

ルシウム-錫合金中の錫の割合を平均としては、比較的少ない量としながら、鉛蓄電池の特性は錫が多い割合で用いた場合と同様の効果を得るようするために、鉛-カルシウム系合金からなるシートの表面に、錫と酸化錫の混合体の溶射層をプラズマ溶射法等によって形成させた後、この鉛シートを240～320℃の温度範囲で熱処理する工程と、さらに得られた鉛シートをエキスバンド加工や打ち抜き加工により多孔体にする工程によって正極用格子体とすることを特徴とする。

まず、正極用格子体をつぎの工程で作成した。カルシウム0.05%（重量比で示す。以下同じ）残分を純錫とする組成の厚さ1.1mmの鉛シートを作成し、その表面に純錫の粒子をプラズマ溶射した。

プラズマ溶射法は熱溶射法の中でも最も有効な方法であるが、その詳細について説明する。

一般にプラズマとは、気体を加熱することによって分子の運動が激しくなり、原子化したり、イオン化したりして、これらの粒子が激しく運動する状態のことという。プラズマを非常に狭い部分に集中すれば、高温となる。さらに詳細に説明すると、プラズマ化するために、陽極と陰極の間に大電流アーケーをとばし、ガスをその中に導入すると原子、分子、電子、イオン、陽子の入り乱れた激しい運動によるプラズマガスが発生する。この高温のプラズマガス中に溶射粒を送り込み溶射する方法がプラズマ溶射法である。プラズマ溶射法では、プラズマガスの種類、ガスの供給量、溶射距離の他にアーケー電流、アーケー電圧によって、広

範囲に溶射層の性質を変えることが可能である。すなわち溶射層の多孔度や厚さも広範囲に変えられる。実際、プラズマ溶射法では、ほとんどすべての金属、セラミックを溶射することが可能であり、溶射層の厚さも $20\sim30\text{ }\mu\text{m}$ の厚さから、最大 1 mm を超える層まで形成できるので理想的である。

第1図は、本発明のプラズマ溶射法による鉛蓄電池用電極の形成法の概要を示したものである。1はプラズマ発生用電極端子で、この間に数十から数百ボルトの高電圧が印加される。2はプラズマガスの通路で、ガスは電極1の間に導かれるとともに、プラズマで溶融された錫のキャリヤーガスとなって導管3をとおり、ノズル4から被射体に向けて噴射される。5は粒末貯槽で、錫粒子はプラズマ用電極間に供給口6から送り込まれる。7は鉛シートであり、8は鉛シートの搬送台である。

上記の方法で純錫の粒子を溶射した。キャリアガスの流速は数 $\text{l}/\text{分}$ から数 $10\text{ l}/\text{分}$ の間で

定寸法に切断することにより1枚ずつの正極板を得た。

なお、負極板には、いずれの鉛蓄電池も公知のエキスバンドメタル（鉛-カルシウム-錫系合金を用いる）を格子体とする負極板を用いた。また、本実施例で作成した電池は、正極板2枚、負極板3枚の構成で、電圧は6V、容量は3AHである。

上記のようにして、錫粒子を溶射後、 200°C で熱処理したシートを用いた電池をA、同様に 240°C で熱処理した場合をB、 280°C で熱処理した場合をC、 320°C で熱処理した場合をDとする。また、比較のために熱処理しなかったシートを用いた電池も作成し、Eとした。なお、熱処理において、 320°C 以上に温度を上げなかつたのは、錫の融点は 327°C であり、それ以上に温度を上げると基板である鉛シートが溶融するためである。さらに、比較のための例として、実施例に用いた鉛-カルシウム系のシート（カルシウム0.05%）をそのままエクスバンドメタル状の多孔体としたものを正極用格子体とする場合の電

可変にして溶射した。この時プラズマ電極近傍の温度は数千度まで上昇するが、溶射ノズルから數 10 cm まで離れた被射体に到達する間に溶射物は冷却されながら飛行する。本実施例においては、錫の融点は 230°C であるので、被射体である錫粒子は完全に溶融して鉛シート上にたたきつけられる。プラズマ溶射法では瞬時に溶射粒を溶融して、基板にたたきつけるので、酸化されるのは金属錫粒の表面だけあって、内部まで酸化されない。そして、溶融状態で溶射されるので、基板と非常に結合力の強い溶射層が形成される。この結合力は単に錫をメッキしたり、コーティングした場合よりも優れている。

上記のような方法で錫と酸化錫の混合体の溶射層を表面に形成された鉛シートをそれぞれ 200°C 、 240°C 、 280°C 、 320°C の温度で10分間熱処理した後、公知の方法でエキスバンドメタル状の多孔体として正極用格子体とした。この格子体に公知の方法で鉛ベーストを練塗して厚さ約 1.8 mm の帯状に連続する正極板とし、これを所

池も作成した。この電池をFとする。

これらの鉛蓄電池を過放電状態で長期間放置した後の容量回復性を調べるために以下の評価方法を採用した。まず、5時間率で放電し初期容量を調べ、つぎに 7.35 V の定電圧で5時間充電した後、 15Ω の定抵抗放電を4日間連続で実施した。つぎに 40°C の条件下で放置した後、 7.35 V の定電圧で5時間充電した。最後に、最初と同様に5時間率で放電し容量を調べ、これと初期容量の比、すなわち容量回復率を求めた。なお、過放電後の放置以外はすべて 25°C の温度条件下で実施した。

第2図に、各電池の容量回復率と放置期間の関係を示した。この図から、 $240\sim320^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で鉛シートを熱処理した電池の特性が非常に優れていることがわかる。また、錫の融点よりも低い温度で熱処理した電池や熱処理しなかった電池Eは、錫の溶射層を鉛シート表面に形成しなかった電池Fに比べると容量回復性は優れているが、その他の電池と比較すると著しく劣っている。

特開昭60-167268(4)

以上の結果の原因としてつぎのことが考えられる。

一般に錫を格子合金中に添加すると、過放電状態で長期間放置した後の容量回復性は改良される。この理由としては、不明な点が多いが、格子体中の錫が格子表面の構造を変えて、長期放置におけるバリアー層の形成を抑制していると考えられる。すなわち、鉛蓄電池の充電時に錫酸化物、あるいは鉛と錫の複合酸化物が、格子体と活物質の界面に形成される。この錫の酸化物は半導体的性質を持ち、反応性が乏しいが電気伝導性が良いため、蓄電池を過放電状態で長期間放置しても、安定に格子と活物質界面に存在し続け、バリアー層は形成されにくいと考えられる。本発明の構成においても、正極板の表面における錫成分の割合が多いために、バリアー層が形成されにくい。また、プラズマ溶射によって、鉛シートと結合力が強い錫の溶射層が形成されるが、まだその結合の強さは十分でなく、希硫酸の電解液中では、格子体表面の錫は溶解し有効に効果を發揮しない。しかしながら

現象は見られなかった。

発明の効果

本発明によれば、他の電池特性に何らの悪影響を与えるずに、過放電状態での長期間放置後の容量回復性を著しく向上することができる。したがって、本発明は最近ポータブルVTR用電源として活用されている小形密閉鉛蓄電池の信頼性を大いに高めるものである。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における鉛蓄電池用格子体の製造工程の例を示す略図、第2図は各種の正極格子を用いた鉛蓄電池を過放電状態で長期間放置した後の容量回復率と放置期間の関係を示す特性図である。

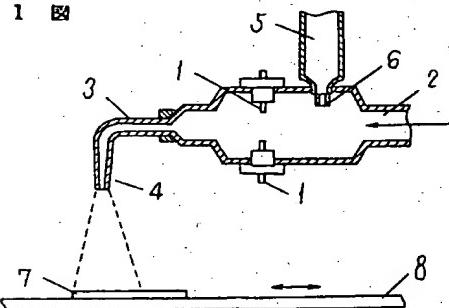
代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

がら、240°C～320°Cの温度範囲で熱処理すると、シート表面の錫は完全に溶融し、プラズマ溶射によって、錫粒子とシートの鉛粒子はある程度強固に結合されているため、シート表面において、鉛と錫粒子が互いに溶融し合い、シート表面のみに極端に錫の割合が多い鉛カルシウム錫合金層が形成される。この表面層中の錫は、簡単には電解液中には溶解しない。このような熱処理が有効を働きをするのは、鉛シート表面の鉛粒子と錫粒子がプラズマ溶射法によって、ある程度強固に結合している場合に限られる。鉛格子体表面に錫を化学メッキした後で、前述の条件で熱処理した格子体を用いても過放電放置後の容量回復性は改善されなかった。

本発明は、以上述べたようにプラズマ溶射法と熱処理を有効に活用するものである。

また、本発明で作成された正極格子体中の錫含量は、全体としては0.5%未満であり、過放電状態で長期間放置した後の充電時においても錫のデンドライト成長による正極と負極間のショート

第1図



第2図

